Ueber einige Derivate

des

Methylanthrachinons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

an der

Albert-Ludwigs-Universität

zu

Freiburg i. B.

von

Walther Link.

BERLIN 1883.

Buchdruckerei von C. Stahl,

11. Kronen-Strasse 11.

Seinen theuern Eltern

in

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0178

Die Forschungen auf dem Gebiete der organischen Chemie, insbesondere das eingehende Studium der sogenannten aromatischen Verbindungen haben namentlich seit der im Jahre 1865 aufgestellten Benzoltheorie von Kékulé Erfolge der weitgehendsten Bedeutung aufzuweisen. Die grosse Zahl von Derivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe, die genaue Kenntniss, welche wir über ihr Verhalten anderen Körpern gegenüber haben, endlich die vielen Synthesen, welche aufgefunden sind und uns über den inneren Bau der Verbindungen, über die Lagerung der Atome und der Atomgruppen in denselben Aufschluss geben, sind ein sprechender Beweis für die Fruchtbarkeit der Theorie. Ausgehend vom Benzol und den mit ihm nahe verwandten Kohlenwasserstoffen, hat man diese Körper den verschiedensten Reaktionen unterworfen, ihr Verhalten gegen starke Säuren, gegen die Halogene, gegen oxydirende und reduzirende Agentien geprüft, und ist so zu einer grossen Anzahl neuer Verbindungen gekommen, deren Auffindung nicht allein für die Wissenschaft von hervorragendem Interesse war, sondern auch in vielen Fällen der Technik den grössten Nutzen gebracht hat. Nachdem nun einmal der Werth dieser ausgedehnten Klasse von Verbindungen erkannt, und die Methoden zu ihrer Darstellung aus den Kohlenwasserstoffen ausgearbeitet waren, hätte man eigentlich erwarten sollen, dass auch die höheren Homologen der letzteren in gleicher Weise untersucht werden würden, da ja Homologe in den meisten Fällen ein sehr ähnliches Verhalten zeigen, und oftmals das niedere durch ein höheres mit Vortheil ersetzt werden kann; auch schon

die Thatsache, dass in der Klasse der Fettkörper die homologen Reihen so gut studirt sind, hätte dazu anregen müssen.

Nichtsdestoweniger sind die angedeuteten Substanzen nur in der eigentlichen Benzolreihe ausführlich untersucht worden; man kennt eine grosse Menge der Abkömmlinge des Methylbenzols, also des Toluols, der Dimethylbenzole u. s. w. Dies ist indessen nicht der Fall bei einer anderen Reihe von Kohlenwasserstoffen, die man sich vom Benzol abgeleitet denken kann durch Hinzufügen von $C_4 H_2$, die also folgende Zusammensetzung haben:

$C_6 H_6$	Benzol
$C_{10} H_8$	Naphtalin
$C_{14} H_{10}$	Anthracen
$C_{18} H_{12}$	Chrysen
$C_{22} H_{14}$	Picen.

Von allen diesen Körpern sind die höheren Homologen entweder gar nicht bekannt oder wenig eingehend untersucht worden.

Der Grund hiervon ist wohl hauptsächlich darin zu suchen, dass sie bisher nur sehr wenig zugänglich waren. Erst nachdem man an den auf synthetischem Wege dargestellten Verbindungen die hauptsächlichsten Eigenschaften festgestellt hatte, gelang es dieselben auch in den Destillationsprodukten des Steinkohlentheers aufzufinden. Das Methylnaphtalin ist nach Reingruber[1]) in der bei 240-245° siedenden Fraktion enthalten; das Methylanthracen ist von Japp und G. Schultz[2]) aus den über 360° siedenden Antheilen isolirt worden. Ihre Abscheidung aus den Theerölen ist jedoch mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, schon weil sie stets in nicht sehr bedeutenden Mengen vorkommen, und ist daher bis jetzt in der Technik unterlassen worden. Das Methylnaphtalin ist auch in Folge dessen ein seltener Körper geblieben und wird wohl am besten nach der Angabe von

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 206, 367.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 1049.

Fittig und Remsen[1]) aus seinen Componenten gewonnen. Das Methylanthracen hingegen kommt in etwas grösseren Mengen vor; es wird aber nicht als solches technisch dargestellt. Jedoch ein Oxydationsprodukt desselben, das Methylanthrachinon, tritt in neuerer Zeit bei der Verarbeitung des Anthracens auf Alizarin in erheblicheren Massen auf.

Es ist besonders das rohe amerikanische Anthracen, dem stets gewisse Mengen seines höheren Homologen, des Methylanthracens, beigemischt sind, welches sich aber durch Lösungsmittel der ziemlich gleichartigen Löslichkeit beider Körper wegen nicht gut entfernen lässt.

Sind dieselben aber durch Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure in die entsprechenden Chinone übergeführt, so ist eine Trennung insofern leicht möglich, als das Methylanthrachinon ungleich löslicher ist, als das Anthrachinon. Die Herren Brönner in Frankfurt a. M. haben auf ein Verfahren ein Patent[2]) genommen, welches diesen Zweck verfolgt und auch erreicht. Dasselbe beruht auf einer einfachen Extraction des Chinongemisches mit Benzol, in welchem das Methylanthrachinon äusserst leicht, das Anthrachinon schwerer löslich ist. Die Entfernung des ersteren ist für die Alizarinfabrikation deshalb von grosser Wichtigkeit, weil es im Laufe der verschiedenen Prozesse in Verbindungen übergeführt wird, die die schönen und reinen Farbentöne des Alizarins stark beeinträchtigen.

Der Umstand, dass mir von Seiten des Herrn Dr. H. Römer eine grössere Quantität auf diese Weise gewonnenen rohen Methylanthrachinons freundlichst zur Verfügung gestellt wurde, wofür ich ihm hierdurch meinen herzlichsten Dank sage, veranlasste mich, auf seine Anregung hin zu einigen Versuchen mit dieser Verbindung.

Ehe ich jedoch zur Beschreibung derselben übergehe, sei es mir gestattet, der besseren Uebersicht wegen kurz

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 155, 112.

[2]) Deutsches Reichs-Patent No. 21681.

das zusammenzufassen, was bis jetzt über das Methylanthracen respective über das Methylanthrachinon bekannt geworden ist.

Das Methylanthracen ist zuerst von Weiler[1]) und Fischer[2]) beim Durchleiten der Dämpfe von Dimethylphenylmethan beziehungsweise Dimethylphenyläthan durch glühende Röhren erhalten worden nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2 . C . (CH_3)_2 = C_{15}H_{12} + 2H_2$$

Dann bekam es Schultz[3]) beim Hindurchleiten von Terpentinöl durch eine glühende Röhre. Später gewann es Nietzki[4]) durch Reduktion von Methylchinizarin, Liebermann[5]) aus der Chrysophansäure und aus dem Emodin, Ciamician[6]) aus der Abietinsäure (aus Kolophonium), und Liebermann und Seidler[7]) aus dem Chrysarobin durch Reduktion mit Zinkstaub. Schliesslich wurde es auch, wie schon oben erwähnt, von Japp und Schulz[8]) im hochsiedenden Steinkohlentheeröl gefunden. Das Methylanthracen ist ein dem Anthracen ähnlicher Körper; es krystallisirt in Blättchen, die bei 198—201°, nach Wachendorff und Zincke dagegen bei 208—210° schmelzen, und giebt mit Pikrinsäure eine in schönen dunkelrothen Nadeln krystallisirende Verbindung, die dem Anthracenpikrat analog ist, und wie dieses durch Wasser oder Alkohol, noch leichter durch Alkalien zersetzt wird. Es sublimirt oberhalb 100° in weissen Blättchen, die eine blaue Fluorescenz besitzen. In Alkohol, Aether, Eisessig ist es schwer löslich, sehr leicht dagegen in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer aber in Ligroïn und Aceton. Als charakteristisch für dasselbe ist noch anzuführen, dass es bei der Oxydation mit dem Chromsäure-

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. VII, 1185.
[2]) Berichte VII, 1195.
[3]) Berichte X, 117.
[4]) Berichte X, 2012.
[5]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 183, 163.
[6]) Berichte XI, 273.
[7]) Ann. d. Chem. 212, 34 u. Berichte XI, 1603.
[8]) Berichte X, 1049.

gemisch kein Methylanthrachinon, sondern eine Anthrachinoncarbonsäure liefert.

Im vorigen Jahre führte E. Börnstein[1]) Methylanthrachinon, das aus derselben Fabrik stammte, wie das von mir verarbeitete in Methylanthracen über, und giebt darüber an, dass es in Blättchen krystallisire, die bei 203° schmelzen und eine deutliche grüne Fluorescenz zeigen.

Ein isomeres Methylanthracen, das Methanthren, ist von Oudemans[2]) durch Reduktion der Podocarpinsäure mit Zinkstaub erhalten worden; es zeigt im ganz reinen Zustande eine schöne violette Fluoressenz wie das Anthracen; sein Schmelzpunkt liegt bei 117°, der Siedepunkt über 360°.

Brom wirkt auf beide Körper sehr verschieden ein: Während das Methanthren nur schmierige, zähe Massen liefert, die sich nicht gut weiter verarbeiten lassen, kann man aus dem Methylanthracen sehr leicht gut charakterisirte Bromsubstitutionsprodukte erhalten. Löst man den Kohlenwasserstoff in Schwefelkohlenstoff auf und fügt allmählig Brom hinzu, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine braune Krystallmasse zurück, welche, aus Benzol oder Eisessig umkrystallisirt, schöne goldgelbe Nadeln giebt, die ein Bibrommethylanthracen darstellen. Dasselbe schmilzt nach Fischer bei 156°, nach Liebermann bei 138°, nach Börnstein bei 148°. Diese verschiedenen Angaben über den Schmelzpunkt der Verbindung lassen vermuthen, dass die genannten Herren möglicher Weise nicht ein und denselben Körper, sondern Isomere in Händen gehabt haben.

Durch weitere Einwirkung von Brom gelangt man zu einem Tetrabrommethylanthracen, welches aus Toluol in gelben Nadeln krystallisirt.

Ebenso verschieden wie gegen Brom verhalten sich die Kohlenwasserstoffe auch gegen Salpetersäure. Aus dem Methanthren entstehen selbst bei der Behandlung mit ganz

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XV, 1820.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 170, 243.

verdünnter Salpetersäure nur klebrige Massen; aus dem Methylanthracen dagegen kommt man leicht zu einem fassbaren Produkt, dem Methylanthrachinon, das in kleinen gelben Nadeln krystallisirt, die bei 163° schmelzen, in Alkohol leicht, in Benzol und Eisessig aber schwer löslich sind. Man erhält es am besten, wenn man nach den Angaben von O. Fischer[1]) das Methylanthracen in viel Alkohol löst, concentrirte Salpetersäure hinzufügt, und nun mässig auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion destillirt man zwei Drittel des Alkohols ab, und fällt aus dem Rückstand das Chinon mit Wasser aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Durch mehrstündiges Erhitzen mit 5—6 Theilen rauchender Schwefelsäure bildet es eine Sulfosäure, deren Kaliumsalz durch Verschmelzen mit Aetzkali bei 200° in ein Methylalizarin $C_{15}H_{10}O_4$ übergeht, das, durch Sublimation und Krystallisation aus Alkohol oder Aceton gereinigt, bei 250—252° schmilzt.

Um das dem Methanthren entsprechende Chinon darzustellen, muss man den Kohlenwasserstoff, in Eisessig gelöst, mit Chromsäure oxydiren. Es wird so aus Alkohohl, in dem es leicht löslich ist, in Form eines orangerothen Krystallpulvers vom Schmelzpunkt 187° erhalten; als Nebenprodukt bildet sich eine dem Methanthrenchinon isomere Säure $C_{15}H_{10}O_2$, welche sich durch Aether aus dem Gemisch entfernen lässt.

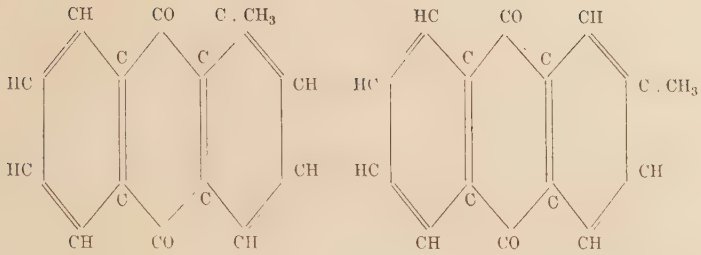
Ein dem eben besprochenen Methylanthrachinon dem Schmelzpunkt nach wahrscheinlich Isomeres ist von Wachendorff und Zincke[2]) aus einem aus der Fabrik von Meister, Lucius und Brüning stammenden Rohprodukt isolirt worden, dessen Schmelzpunkt bei 177—178° liegt, und welches aus Alkohol in hellgelben langen Nadeln krystallisirt.

Der Theorie nach sind ja zwei Methylanthrachinone möglich; dieselben haben die Constitutionsformeln:

---

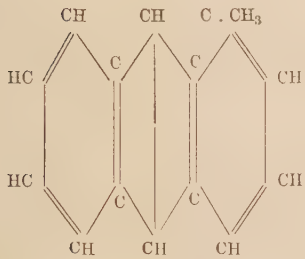
[1]) Berichte d. d. chem. Ges. VIII, 675.

[2]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 1485.

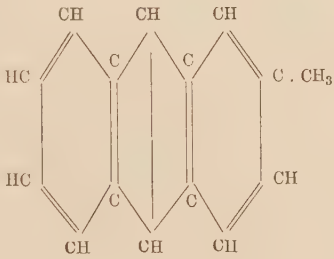


Welche der beiden Formeln nun dem Methylanthrachinon von Fischer, und welche dem von Wachendorff und Zincke beschriebenen zukommt, ist bis jetzt noch nicht sicher festgestellt; noch weniger wissen wir, in welchem Zusammenhange mit ihnen das Methanthrenchinon steht. Trotzdem drei Methylanthracene sehr wohl existiren können,

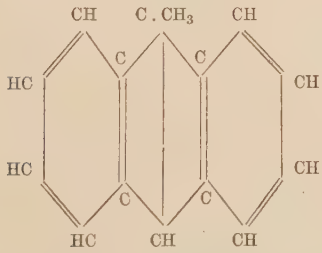
I.



II.



III.



so kann es doch nicht mehr als zwei Methylanthrachinone geben, da ein Körper von der Formel III unmöglich eine

dem gewöhnlichen Anthrachinon entsprechende Verbindung bilden kann. Er würde bei der Oxydation entweder die Methylgruppe abspalten und in Antrachinon übergehen, oder auch eine Carbonsäure des Anthracens liefern.

Von den Derivaten des Methylanthrachinons sind ausser einem Bibromsubstitutionsprodukt, welches man aus dem Bibrommethylanthracen durch Kochen mit Salpetersäure erhält, nur einige Oxydverbindungen bekannt, dieselben sind aber nicht aus jenem dargestellt, sondern mit Ausnahme der Chrysophansäure und des Emodins, welche in der Natur fertig gebildet vorkommen, auf synthetischem Wege erhalten worden.

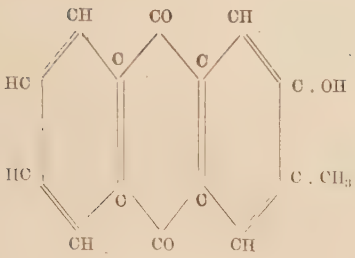
Von den vielen theoretisch möglichen Monoxymethylanthrachinonen kennen wir bis jetzt zwei:

Das eine, Oxymethylanthrachinon benannte, bekam Fraude[1]) durch Erhitzen von 2 Theilen o-Kresol mit 3 Theilen Phtalsäureanhydrid und 100 Theilen Schwefelsäure. Der aus dem Reaktionsgemisch mit Wasser ausgefällte Niederschlag wird nach dem Trocknen mit Aether aufgenommen und nach dem Abdestilliren desselben durch Lösen in Kalilauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt. So erhält man einen dem gewöhnlichen Oxyanthrachinon sehr ähnlichen Körper, dessen Schmelzpunkt nicht genau zu bestimmen ist. Die Verbindung wird schon bei 182° weich, schmilzt aber erst unter theilweiser Zersetzung bei 260—262°. Sie löst sich mit dunkelrothbrauner Farbe in kaustischen Alkalien, auch in Baryt- und Kalkwasser, ohne Lacke zu geben. Sie entsteht nach der Gleichung:

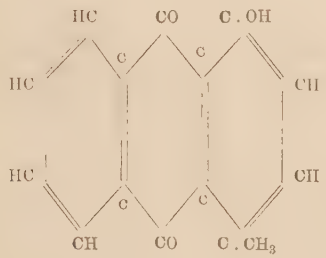
$$C_6H_4\begin{<}{OH}{CH_3} + C_6H_4\begin{<}{CO}{CO}O = C_{14}H_8O_2\begin{<}{CH_3}{OH} + H_2O$$

und hat dieser Entstehungsweise zufolge die Constitution:

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 202, 163.



Das ihm isomere, mit dem Namen Methylerythrooxyanthrachinon belegte, gewannen Beyer und Drewsen[1]) in gleicher Weise aus p-Kresol. Es unterscheidet sich von dem vorigen dadurch, dass es mit Baryt einen Lack bildet, der durch Säuren sehr leicht, sogar schon durch Kohlensäure zersetzt wird. Ihm kommt seiner Bildung gemäss die Constitutionsformel zu:

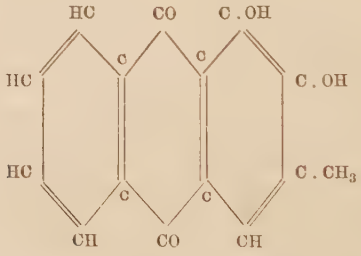


Aus der grossen Zahl der der Theorie nach möglichen Bioxymethylanthrachinone sind nur drei bekannt: ein Methylalizarin, ein Methylchinizarin, und die Chrysophansäure. Methylalizarine, d. h. Körper, in denen die beiden Hydroxylgruppen dieselbe Stellung einnehmen, wie im gewöhnlichen Alizarin, sind sechs möglich: zwei, die die Methylgruppe in demselben Kern haben, in dem die Hydroxylgruppen stehen, und vier, in denen sich die Methylgruppe im anderen Kerne befindet. Methylchinizarine dagegen sind nur drei möglich, von denen eins alle drei Substituenten in einem Kerne ent-

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 212, 346.

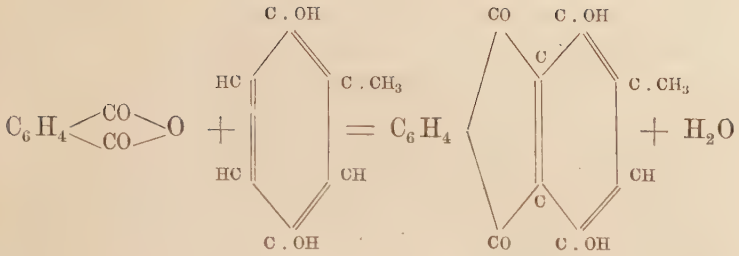
hält. Die Constitution der Chrysophansäure ist bis jetzt noch nicht festgestellt.

Das eine bis jetzt dargestellte Methylalizarin bildet sich, wie schon oben erwähnt, aus der Sulfosäure des von Fischer[1]) beschriebenen Methylanthrachinons beim Schmelzen mit Kali. Denselben Körper erhielt einige Jahre später auch Fraude[2]) aus dem von ihm aufgefundenen Oxymethylanthrachinon; das letztere nimmt, mit Aetzkali bei einer Temperatur von 200° geschmolzen, noch eine Hydroxylgruppe auf und geht so in eine Verbindung über, deren Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften die Identität mit der von Fischer beschriebenen ausser Zweifel stellen. Da nun die Constitution des Fraude'schen Oxymethylanthrachinons bekannt ist. (s. o.), so lässt sich auch auf die Strukturformel des Methylalizarins ein Schluss ziehen. Es spricht ja auch nichts dagegen, dass in dem Methylalizarin die Stellung der beiden Hydroxylgruppen den Ketongruppen gegenüber eine andere sein sollte, als in dem Alizarin selbst, da beide Verbindungen einander äusserst ähnlich sind. Das Methylalizarin ist daher folgendermassen constituirt:



Durch Erhitzen von Hydrotoluchinon mit Phtalsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf 130—150° erhielt Nietzki[3]) einen Körper, der seiner Bildungsweise nach ein Methylchinizarin sein musste:

[1]) Jahresber. f. Chemie 1875, 501.
[2]) Ann. d. Chem. 202, 166.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. X, 2012.



Die beiden OH Gruppen haben im Hydrotoluchinon die Parastellung inne, welche sie auch in der neuen Verbindung für sich in Anspruch nehmen. Demzufolge erfüllt letztere die Bedingungen, welche, was die Constitution anlangt, an ein Chinizarin gestellt werden. Der Methylkörper ist seinem niederen Homologen im Allgemeinen sehr ähnlich; er unterscheidet sich von ihm dadurch, dass er in den meisten Lösungsmitteln viel leichter löslich ist. Aus Alkohol krystallisirt er in langen dunkelrothen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

Das dritte hierzugehörige Isomere, die Chrysophansäure, ist ein schon seit vielen Jahren bekannter Körper, der zuerst von Rochleder[1]) aus dem Rhabarber erhalten wurde. Seine nahe Verwandschaft mit dem Methylanthrachinon wurde aber erst im Jahre 1876 von Liebermann und Fischer[2]) erkannt, welche aus ihm durch Reduktionsmittel eine Verbindung erhielten, die mit dem Methylanthracen zweifellos identisch war. Am besten dargestellt wird die Säure aus dem im Arraroba- oder Goapulver vorkommenden Chrysarobin, welches nach Attfield's[3]) Untersuchungen 80—84% Säure enthält. Liebermann und Seidler[4]) geben als sehr zweckmässig folgendes Verfahren an: Man löst das Chrysarobin unter gelinder Erwärmung auf dem Wasserbade in mässig starker Kalilauge auf, und leitet dann einen Luftstrom

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 48.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 183, 169.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. VIII, 1104.
[4]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 212, 36.

durch die Lösung bis Rothfärbung eintritt. Nun fällt man mit Salzsäure, troknet das Ausgeschiedene und extrahirt mit Ligroïn, aus welchem die Säure beim Erkalten in kleinen goldgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 162° sich absetzt.

Mit ihr zusammen kommt im Rhabarber noch ein anderer Körper vor, der das einzige bis jetzt bekannte Trioxyderivat des Methylanthrachinons bildet und Emodin genannt wird. Es ist zuerst von Warren de la Rue und Müller[1]) aus der Pflanzenwurzel abgeschieden worden, und macht nach Trommsdorfs Bestimmungen etwa 2% der Chrysophansäure aus. Eine Trennung beider ist nach Rochleders Angaben sehr leicht zu erreichen, wenn man das Gemenge mit Sodalösung behandelt, in der sich das Emodin mit blutrother Farbe auflöst, während die Säure zurückbleibt. Liebermann[2]), der es durch Reduktion in Methylanthracen überführte, stellte hierdurch seine Abstammung von diesem Kohlenwasserstoff fest und erkannte es als ein Trioxymethylanthrachinon $C_{15}H_{10}O_5$. Seine Constitution ist noch nicht erforscht. Es bildet orangegelbe, seideartige Nadeln, die bei 245—250° schmelzen, und geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in eine Triacyetylverbindung

$C_{14}H_4O_2\begin{cases}CH_3\\(O\cdot C_2H_3O)_3\end{cases}$ über.

Die Ursache, weshalb von den Derivaten des Methylanthracens bis jetzt eine so geringe Anzahl bekannt geworden ist, geht aus dem Vorhergehenden deutlich hervor, und da sich nun das nöthige Material bot, so schien es wünschenswerth, einige Lücken in diesem Gebiete auszufüllen. Der Grund, weshalb das Methylanthrachinon zunächst gerade in der weiter unten zu erörternden Weise untersucht worden ist, wird bei der Beschreibung der einzelnen Derivate selbst angegeben werden; es mögen nun zuerst einige Worte über das Ausgangsmaterial und dessen Beimengungen folgen.

Das mir von Herr Dr. Römer überlassene, technisch gewon-

[1]) Jahresber. f. Chemie 1857.

[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 183, 163.

nene Methylanthrachinon erwies sich noch nicht als ein einheitlicher Körper und musste daher zunächst einer Reinigung unterworfen werden: Man schüttelt das rohe Podukt mit einer zur Lösung bei weitem nicht ausreichenden Menge Benzols, wobei dasselbe harzige Produkte und andere Verunreinigungen mit brauner Farbe aufnimmt. Der Rückstand wird mit heissem Benzol extrahirt, bis dasselbe anfängt, nur wenig aufzunehmen. Aus der heiss gesättigten dunkelgelben Benzollösung scheiden sich bald kleine, schmutzig gelbgefärbte Nadeln ab, die nach dem Waschen mit etwas Benzol getrocknet, und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Es ist dies nöthig, um noch kleine Mengen Anthrachinon, die durch Benzol gelöst worden waren, zu entfernen, denn in Alkohol ist dieses ja sehr schwer, das Methylanthrachinon dagegen leicht löslich. Letzteres erhält man so in hellgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177°. Es muss sich auch in kaltem Alkohol vollständig auflösen, und darf durch fraktionirte Krystallisation den Schmelzpunkt weder erhöhen noch erniedrigen, anderenfalls muss die oben erwähnte Behandlung noch einmal wiederholt werden. Von den anderen Eigenschaften sei noch erwähnt, dass es auch in Eisessig und Benzol sehr leicht löslich ist, in Aether dagegen etwas weniger leicht. Aus Nitrobenzol krystallisirt es in besonders schönen, glänzenden Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit blutrother Farbe, welche beim Erhitzen in violett übergeht. Die Sublimation giebt fast weisse Nadeln; nur wenig verkohlt.

Eine Analyse lieferte folgende Werthe:

0,2420 gr der Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,7180 gr CO_2 und 0,1015 gr H_2O, entsprechend 80,90% C und 4,66% H.

Ber. für $C_{15}H_{10}O_2$			Gefunden
C_{15}	180	81,08	80,90
H_{10}	10	4,50	4,66
O_2	32	14,42	—
	222	100,00	

Dem Schmelzpunkt nach zu urtheilen ist der vorliegende Körper identisch mit dem von Wachendorff und Zinke aufgefundenen Methylanthrachinon. Leider geben die Herren weiter keine Eigenschaften an, als dass es bei 177—178° schmilzt, aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisirt und in fast farblosen sublimirt.

Das andere von O. Fischer beschriebene schmilzt schon bei 162—163°, und soll in Eisessig und Benzol schwer löslich sein, woraus also zu schliessen ist, dass ich es mit diesem hier nicht zu thun habe. Eine weitere Stütze dafür ist in der Angabe über seine Bildung zu finden. Es bildet sich, wie schon früher erwähnt, aus dem entsprechenden Methylanthracen nur dann, wenn dieses in alkoholischer Lösung mit Salpetersäure behandelt wird, während bei Einwirkung von Chromsäure Anthrachinoncarbonsäure enstehen soll. Das Methylanthrachinon von Wachendorff und Zinke, sowie das mir zu Gebote stehende war aber bei der Verarbeitung von Rohanthracen auf Anthrachinon durch Chromsäure erhalten worden.

Auch hat E. Börnstein[1]) sein Methylanthrachinon, das ja aus derselben Quelle stammte, wie das meine, in Methylbibromanthracen verwandelt, und gefunden, dass es nicht identisch zu sein scheint mit dem von Fischer, noch dem von Liebermann und Seidler[2]) beschriebenen.

Nitromethylanthrachinon.

Da sich das o-Nitroanthrachinon von Römer[3]) äusserst leicht in die Amido-, und diese in die Oxyverbindung überführen lässt, so habe ich versucht, dieselben Reaktionen mit dem obigen Methylanthrachinon auszuführen, erstens um festzustellen, ob die Methylgruppe hierbei intact bleibt oder sich abspaltet, und zweitens in der Hoffnung, dass sich

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XV, 1820.
[2]) Ebendaselbst XI, 1605.
[3]) Ebendaselbst XV, 1786.

eventuell das Oxymethylanthrachinon durch die Kalischmelze leichter, als dies auf dem Wege der Sulfosäure der Fall ist, in ein Dioxymethylanthrachinon überführen liesse. Da nun zwei derselben auch ihrer Constitution nach bekannt sind (s. o.), so würde, falls sich eines dieser beiden hierbei bildet, die Constitution des angewendeten Methylanthrachinons festgestellt worden sein.

Es wurde zunächst die Nitroverbindung auf folgende Weise dargestellt. Man löst zwei Theile Methylanthrachinon in concentrirter Schwefelsäure und setzt hierzu einen Theil Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,48, d. h. ungefähr die zur Bildung einer Mononitroverbindung erforderliche Menge. Sofort geht die ursprünglich blutrothe Farbe in eine gelbe über, es tritt schwache Erwärmung ein und schon nach wenigen Minuten beginnt sich ein gelber krystallinischer Niederschlag abzuscheiden. Nach 24 Stunden ist die Reaktion beendet; man giest nun in Wasser, wobei sich ein hellgelb gefärbtes Produkt ausscheidet. Dasselbe wird gewaschen und dann so oft mit Alkohol ausgekocht, bis die Farbe der Auszüge, die erst gelbroth war, eine ganz hellgelbe geworden ist. Hierbei geht eine zweite bei der Nitrirung in geringer Menge gebildete Substanz in Lösung. Der Rückstand wird am besten noch einmal mit wenig Eisessig ausgekocht, um die letzten Spuren derselben zu entfernen, und dann aus derselben Flüssigkeit umkrystallisirt, wodurch man sofort ein constant bei 269—270°) schmelzendes Produkt erhält. Wird dasselbe fraktionirt krystallisirt, so schmelzen alle Fraktionen bei derselben Temperatur und zeigen alle dieselben Eigenschaften. Die Anwendung einer starken Schwefelsäure ist von Wichtigkeit, sonst bilden sich leicht die in Alkohol leichter löslichen Producte in viel grösserer Menge. Erwärmt man, so entstehen andere Nebenprodukte, und deshalb wurde zur Darstellung grösserer Quantitäten die Methode so zu modificiren gesucht, dass sich fast ausschliesslich die bei 269—270° schmelzende Verbindung bildet. Dies geschieht, wenn man folgendermassen operirt:

Zwei Theile Methylanthrachinon werden in der 6—7-fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst, und zu der Lösung nach und nach unter Abkühlung ein Theil Kaliumnitrat zugefügt. Alsbald erstarrt das Ganze zu einem dicken grünlich gelben Brei; es wird nun allmählich Wasser hinzugesezt, und dann weiter verfahren, wie bei der ersten Darstellungsweise angeführt worden.

Auf diese Art gewonnen war dem Nitromethylanthrachinon nur eine sehr kleine Menge einer in Alkohol leichter löslichen Sustanz beigemengt.

Eine Analyse führte zu folgenden Werthen:

I. 0,1858 gr. gaben bei der Verbrennung 0,4601 gr CO_2 und 0,0664 gr H_2O, entsprechend 67,54% C und 3,96% H.

II. 0,2692 gr lieferten 12,5 cc Stickstoff bei 744,2 mm Barometerstand und 16,5°C, oder 14,22 mgr = 5,23% N bei 0° und Normaldruck.

Ber. für $C_{14}H_6O_2\begin{matrix}CH_3\\NO_2\end{matrix}$			Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	67,41	67,54	—
H_9	9	3,37	3,96	—
N	14	5,24	—	5,28
O_4	64	23,98	—	—
	267	100,00		

Die Eigenschaften des Nitromethylanthrachinons sind folgende:

Sublimirt in kleinen fast weissen Nadeln.

In Alkohol und Aether sehr schwer löslisch.

In Benzol schwer löslich, krystallisirt daraus in fast weissen Nadeln.

In Xylol ziemlich leicht löslich, krystallisirt daraus in hellgelben glänzenden Nadeln.

In Chloroform und Essigäther schwer löslich.

In Eisessig schwer löslich, krystallisirt aus ihm in hellgelben, wenig glänzenden Nadeln.

In Nitrobenzol leicht löslich, liefert hellgelbe glänzende Nadeln.

In Anilin löslich mit rothgelber Farbe; die Lösung verändert sich nicht auch bei längerem Kochen.

In kalter concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich; beim Erwärmen wird die Lösung zuerst rothgelb, dann braun, wobei der Geruch nach schwefliger Säure auftritt. Giesst man jetzt in Wasser, so fällt als purpurfarbener Niederschlag ein Farbstoff, der sich in Alkali mit prächtiger violettblauer Farbe auflöst. Die Lösung zeigt zwei Absorptionsbänder, etwas weiter entfernt vom Roth als die des Alizarins.

Kochendes Kali ist ohne Einwirkung, schmelzendes Kali liefert wenig eines in Kalilauge löslichen Farbstoffs.

Dass das so dargestellte Nitromethylantrachinon frei von Methylanthrachinon war, wird weiter unter gezeigt werden.

Amidomethylanthrachinon.

Zur Reduktion des Nitromethylanthrachinons ist es am vortheilhaftesten, eine alkalische Zinnoxydullösung anzuwenden. Man erhält die Amidoverbindung in theoretischer Ausbeute und sofort in krystallisirtem Zustand, wenn man auf folgende Weise verfährt:

Das Nitromethylanthrachinon wird, am besten in frisch gefällter Form, mit einer verdünnten Zinnoxydulkalilösung übergossen, welche man erhält, wenn man Zinnchlorür in Wasser löst, und dann so viel Kalilauge zusetzt, dass der anfänglich entstandene Niederschlag sich wieder vollkommen auflöst; die Flüssigkeit nimmt sofort eine schwach hellgrüne Farbe an, welche beim Erwärmen bald dunkler wird, und schliesslich in hellroth übergeht, wobei sich zunächst hellrothe, dann dunkelroth werdende Nadeln abscheiden, während die Flüssigkeit jetzt schwach roth ge-

färbt erscheint. Ob die Reduktion beendet ist, erkennt man am besten daran, dass sich eine herausgenommene Probe vollständig in kalter, überschüssiger Salzsäure auflöst. Diese Reaktion zeigt gleichzeitig, dass die angewendete Nitroverbindung frei von Methylanthrachinon war. Es empfiehlt sich, die nöthige Menge Zinnoxydullösung nach und nach hinzuzusetzen, und erst wenn dies geschehen, bis nahe zum Kochen zu erhitzen. Dann filtrirt man die Krystallmasse ab, wäscht gut aus, und krystallisirt aus Alkohol um, wodurch man den neuen Körper in rothen Nadeln erhält, die sofort den constanten Schmelzpunkt 202° zeigen. Besonders schön in langen, stark glänzenden Nadeln krystallisirt er, wenn man ihn in lauwarmer, starker Salzsäure löst, zur farblosen, nöthigenfalls filtrirten Lösung Wasser hinzugefügt, bis ein rother Niederschlag entsteht, diesen durch Kochen in Lösung bringt, und dann erkalten lässt.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,2226 gr der Substanz lieferten 0,6186 gr Kohlensäure und 0,1015 gr Wasser, d. h. 75,78% C und 5,06% H.

II. 0,2052 gr gaben 10 ccm feuchten Stickstoff bei 751,5 mm Barometerstand und 19° C, oder 11,36 mgr = 5,59% N bei 0° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_6O_2\langle^{CH_3}_{NH_2}$			Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	75,94	75,78	—
H_{11}	11	4,64	5,06	—
N	14	5,90	—	5,59
O_2	32	13,52	—	—
	237	100,00		

Von den Eigenschaften des Amidomethylanthrachinons seien folgende erwähnt:

Es sublimirt in langen, dunkelrothen Nadeln.

In Wasser ist es fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig löst es sich leicht mit gelber Farbe.

Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit gelber Farbe leicht auf.

Heisse Salzsäure giebt eine fast farblose Lösung, aus der sich beim Erkalten das salzsaure Salz in Form fast weisser Blättchen abscheidet; dasselbe wird durch Wasser zersetzt.

Von kochender Kalilauge wird es nicht verändert; bei Einwirkung von schmelzendem Alkali bildet sich, doch erst bei hoher Temperatur, wenig eines in Kalilauge mit violetter Farbe löslichen Farbstoffs.

Acetylamidomethylanthrachinon.

Die Acetylverbindung des Amidomethylanthrachinons wurde nach der von Liebermann und Hörmann[1]) angegebenen Methode dargestellt. Man trägt letzteres, gemischt mit möglichst fein zerriebenem, wasserfreiem Natriumacetat in kochendes Essigsäureanhydrid ein, und erhält das Ganze einige Zeit im Kochen. Nach dem Erkalten setzt man zu dem vollkommen erstarrten Reaktionsgemenge Wasser hinzu, wodurch das Natriumsalz in Lösung geht, während sich gleichzeitig der Acetylkörper in hellrothen Flocken abscheidet. Er wird aus Alkohol oder Eisessig, in dem er ziemlich leicht löslich ist, umkrystallisirt, und so in sehr kleinen, hellroth gefärbten Nädelchen vom Schmelzpunkt 176—177° erhalten. Er ist in kalter Salzsäure unlöslich, was die Abwesenheit von etwa noch beigemengter freier Amidoverbindung beweist; beim Kochen dagegen tritt Spaltung in die Componenten ein, weshalb vollständige Lösung erfolgt; aus dieser fällt Wasser die freie Amidoverbindung in rothen kleinen Krystallen, die den oben angegebenen Schmelzpunkt besitzen. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,1910 gr lieferten bei der Verbrennung 0,5150 gr CO_2 und 0,0860 gr H_2O, entsprechend 73,50% C und 5,00% H.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 1619.

Ber. für $C_{14}H_6O_2 \begin{matrix} CH_3 \\ NH \end{matrix} . C_2H_3O$			Gefunden
C_{17}	204	73,12	73,50
H_{13}	13	4,66	5,00
N	14	5,00	—
O_3	48	17,22	—
	279	100,00	

Oxymethylanthrachinon.

Das o-Nitroanthrachinon und das o-Amidoanthrachinon von Römer[1]) lassen sich leicht und quantitativ in die entsprechende Oxyverbindung überführen, wenn man nach einer bestimmten Methode arbeitet. Es schien wünschenswerth, festzustellen, ob das Amidomethylanthrachinon unter gleichen Bedingungen glatt das Oxymethylanthrachinon liefert. Ferner schien die Darstellung dieses Körpers ausser aus dem schon eben angeführten Grunde noch deshalb von Interesse, weil die Stellung der Methylgruppe in dem angewendeten Methylanthrachinon auch bestimmt worden wäre, wenn er sich identisch mit einem der beiden auch ihrer Constitution nach bekannten Oxymethylanthrachinone erwiesen hätte.

Zu seiner Darstellung wird zunächst eine Lösung des Amidomethylanthrachinons in concentrirter Schwefelsäure mit so viel Wasser versetzt, dass die zuerst weisse Farbe der entstandenen Ausscheidung gerade anfängt, in eine rothe überzugehen, also bis das gebildete schwefelsaure Salz anfängt sich wieder zu zersetzen. Wenn Abkühlung eingetreten, wird so viel einer Lösung von salpetrigsaurem Kali hinzugefügt, bis die abgeschiedenen Flocken hellgelb werden und der Geruch nach salpetriger Säure auftritt, und darauf nach Zusatz eines der ganzen Masse gleichen Volumens Wasser längere Zeit gekocht. Hierbei scheidet sich das

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XV, 1786.

Oxyprodukt in braungelben, unter dem Mikroskop krystallisirt erscheinenden Flocken aus; es wird darauf mit verdünnter Kalilauge gekocht, worin es schwer, aber fast vollkommen löslich ist. Salzsäure lässt aus der noch heissen purpurroth gefärbten Lösung einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag fallen, der in Alkohol ziemlich schwer löslich ist, und daraus in orangegelben, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178° krystallisirt. Die Verbindung sublimirt fast ohne Verkohlung in langgestreckten gelben Blättchen, deren Schmelzpunkt um ein Paar Grade höher, nämlich bei 180° liegt. Die Eigenschaften sind indessen auch nach dem Sublimiren, wie ein sehr genauer Vergleich zeigte, durchaus die nämlichen geblieben. Dieselbe Erscheinung ist am Chinizarin beobachtet, indem das aus Alkohol krystallisirte bei 192—193°, das darauf sublimirte bei 194—195° schmilzt.[1])

Der Schmelzpunkt 177—178° ändert sich nicht, wenn man die Substanz aus anderen Lösungsmitteln krystallisirt, noch wenn sie anderen Reinigungsmethoden wie Ueberführen in das Barytsalz u. s. w. unterworfen wird. Sie bildet sich in fast quantitativer Ausbeute. Eine Prüfung auf Stickstoff ergab ein negatives, und die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs folgendes Resultat:

I. 0,1990 gr mit Kupferoxyd verbrannt lieferten 0,5440 gr CO_2 und 0,0765 gr H_2O, entsprechend 74,57% C und 4,27% H.

II. 0,2145 gr ergaben 0,5885 gr CO_2 und 0,0890 gr H_2O, bezüglich 74,82% C und 4,60% H.

Ber. für $C_{14}H_6O_2{<}^{CH_3}_{OH}$			Gefunden	
			I.	II.
C_{15}	180	75,63	74,57	74,82
H_{10}	10	4,20	4,27	4,60
O_3	48	20,17	—	—
	238	100,00		

[1]) F. Grimm. Ber. d. d. chem. Ges. VI, 508.

Der Kohlenstoffgehalt ist hier um ein Bedeutendes zu niedrig gefunden worden, was auffallender Weise auch der Fall ist bei den Zahlen, die Liebermann[1]) für das Oxyanthrachinon und Bayer und Caro[2]) für das Erythrooxyanthrachinon (hier sogar bis 1,2 pCt. zu wenig) erhielten. Obwohl nun die gefundenen Zahlen besser auf ein Oxyanthrachinon (berechnet C=75,00, H=3,6) stimmen, als auf ein Methyloxyanthrachinon, und man vielleicht annehmen könnte, dass die Methylgruppe bei dem Diazotiren abgespalten worden sei, so zeigen doch die folgenden Eigenschaften der vorliegenden Verbindung, dass sie mit keinem der beiden der Theorie nach möglichen und bekannten Monooxyanthrachinone identisch ist.

Sie sublimirt in langen gelben Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 177—180°; Oxyanthrachinon schmilzt erst bei 302°, Erythrooxyanthrachinon bei 191°.

In Wasser ist sie fast unlöslich.

In Aether leicht löslich mit gelber Farbe; die Lösung zeigt keine Absorptionsbänder.

In Benzol ebenso.

In concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe löslich; die Lösung zeigt eine starke Verdunkelung im gelben und blauen Theil des Spektrums.

In kalter Kalilauge wenig, in heisser reichlicher löslich (Erythrooxyanthrachinon löst sich auch in kalter Kalilauge ziemlich leicht auf).

Die Kalischmelze liefert wenig eines Farbstoffs, der sich in Alkalien mit einer dem Alizarin ähnlichen Farbe löst. Sie geht nicht regelmässig von statten, während Oxyanthrachinon ganz leicht, Erythrooxyanthrachinon, obwohl erst bei höherer Temperatur, aber doch sehr bald reines Alizarin liefert.

Frisch gefällt ist beim Uebergiessen mit Baryt- oder Kalkwasser keine Veränderung wahrzunehmen, erst beim

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. V, 839.

[2]) Ebendaselbst VII, 970.

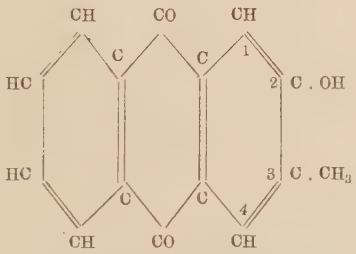
Kochen bilden sich rothe, ganz unlösliche Lacke. (Oxyanthrachinon löst sich sehr leicht in Baryt- und Kalkwasser; Erythrooxyanthrachinon, allerdings schwerer, auch in kochendem Barytwasser).

Mit Ammoniak und Natriumcarbonat findet auch beim Kochen nur eine schwache Rothfärbung der Flüssigkeit statt; das Oxymethylanthrachinon bleibt ungelöst.

Mit alkoholischem Bleiacetat entsteht keine Fällung.

Immerhin ist aus diesem Vergleich des Oxymethylanthrachinons mit dem Oxy- und dem Erythrooxyanthrachinon ersichtlich, dass es seinen Eigenschaften nach mehr dem letzteren ähnelt, woraus vielleicht zu schliessen ist, dass es wie dieses die Hydroxylgruppe in der o-Stellung besitzt.

Was nun den Vergleich des Oxymethylanthrachinons mit seinen beiden bekannten Isomeren anbelangt, so ist seine Nichtidentität mit dem von Fraude (s. o.) entdeckten, in welchem die Hydroxylgruppe die Stellung 2, die Methylgruppe die Stellung 3 einnimmt, und welches also folgendermassen constituirt ist:



sicher erwiesen, indem dieses um circa 80° höher schmilzt und sich in Baryt- und Kalkwasser löst. Viel mehr ähnelt es dem von Bayer und Drewsen zuerst dargestellten Erythrooxymethylanthrachinon, in welchem die Hydroxyl- und Methylgruppe die Stellung 1 : 4 einnehmen. Leider sind nun aber von diesem Körper so wenige Eigenschaften angegeben (nicht einmal der Schmelzpunkt ist mitgetheilt), dass ich auf die Identität oder Nichtidentität mit meiner Verbindung keinen Schluss ziehen kann. Darüber werden erst

weitere Versuche Aufschluss geben; auch muss ich es noch dahingestellt sein lassen, ob sich die beiden substituirenden Gruppen in einem Kerne befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind.

Acetyloxymethylanthrachinon.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Oxymethylanthrachinon in eine Acetylverbindung über, welche, aus Alkohol umkrystallisirt, in orangegelben, glänzenden Blättchen gewonnen wird. Dieselben schmelzen bei 177°.

Eine Analyse führte zu folgenden Werthen:

0,2110 gr gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0,5605 gr CO_2 und 0,0940 gr H_2O, d. h. 72,44% C und 4,94% H.

Berechnet für $C_{14}H_6O_2\begin{smallmatrix}CH_3\\O.C_2H_3O\end{smallmatrix}$			Gefunden
C_{17}	204	72,86	72,44
H_{12}	12	4,28	4,94
O_4	64	22,86	—
	280	100,00	

Es sei an dieser Stelle noch darauf aufmerksam gemacht, dass fast alle bis jetzt beschriebenen Verbindungen ungefähr denselben Schmelzpunkt besitzen.

Es schmilzt:

Methylanthrachinon	bei	177°
Acetylamidomethylanthrachinon	„	176-177°
Oxymethylanthrachinon	„	177-178°
Acetyloxymethylanthrachinon	„	177°

Amidomethylanthranol.

Wenn man Amidoanthrachinon der längeren Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor aussetzt, so bildet sich, wie Römer[1]) nachgewiesen hat, ganz glatt An-

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. XV, 253.

thracylamin, das Anilin der Anthracenreihe. Ich habe nun Versuche angestellt, das höhere Homologe desselben, also das Toluidin der Anthracenreihe, auf dieselbe Weise aus dem oben beschriebenen Amidomethylanthrachinon zu gewinnen, weil es erstens wünschenswerth erschien, festzustellen, ob die Methylgruppe auf den Verlauf dieser Reaktion einen Einfluss ausübt, und zweitens, weil durch Oxydation eines Gemisches der beiden homologen Amine interessante, den Rosanilinen entsprechende Derivate in Aussicht gestellt waren.

Erhitzt man nach der für die Darstellung des Anthracylamins gegebenen Vorschrift Amidomethylanthrachinon mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,7 und etwas rothem Phosphor eine Stunde bis zum Kochen, setzt dann Wasser zu, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser, bis Ammoniak im Filtrat keine Fällung mehr giebt, so bleibt nur sehr wenig Substanz auf dem Filter zurück. Der grösste Theil des Reaktionsproduktes ist in Lösung gegangen, welche mit Ammoniak übersättigt, eine grosse Menge gelber Flocken abscheidet, die sich ziemlich leicht in Alkohol und ebenso in Salzsäure lösen, die aber an der Luft wenig beständig sind. Ich habe diese Verbindung nicht näher untersucht, da sie nur äusserst schwer zu handhaben ist. Ganz anders verläuft die Reaktion bei Anwendung einer Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1,96. Erhitzt man mit der letzteren Amidomethylanthrachinon, dem sein halbes Gewicht an rothem Phosphor zugefügt ist, auf dem Wasserbade, so wird die anfangs dickflüssige rothe Masse zunächst dünnflüssig, die Farbe der Lösung geht von roth in gelbgrün über, der Niederschlag wird dunkelgrün und schliesslich dunkelbraun. Giesst man jetzt, nach Verlauf von circa ein bis zwei Stunden Wasser hinzu und filtrirt, so gehen nur sehr kleine Mengen eines durch Ammoniak fällbaren Körpers in Lösung, während der Rückstand nach dem Auswaschen eine graugelbe, flockige Masse darstellt. Dieselbe ist fast vollständig in sehr verdünnter, heisser Salzsäure löslich und aus dieser Lösung scheiden sich beim

Erkalten, noch schneller auf Zusatz von etwas concentrirter Salzsäure, prächtige, hellgelbe, glänzende, lange Nadeln ab, die das salzsaure Salz einer Base darstellen. Beim Waschen mit Wasser verlieren sie ihren Glanz, Salzsäure geht fort und schliesslich bleibt die freie Base in Gestalt kleiner, mattgelber Krystalle zurück. Sie löst sich sehr leicht in Alkohol mit gelber Farbe und krystallisirt daraus besonders auf Zusatz von Wasser in glänzenden, fast weissen Nadeln, wenn die Krystallisation schnell vor sich gegangen, andernfalls in gelb- bis braungefärbten; auch werden die fast weissen Krystalle beim Liegen an der Luft bald dunkler.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 183°.

Sie sublimirt unter Zersetzung in rothen Nadeln.

In Wasser ist sie fast unlöslich.

In Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig löst sie sich sehr leicht mit gelber Farbe; die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. Wird die Lösung in Eisessig längere Zeit gekocht, so wird sie nach und nach dunkler, und Wasser fällt aus ihr einen dunkelgrünen Niederschlag.

Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in purpurroth übergeht.

Concentrirte Salpetersäure (spec. Gew. 1,48) giebt eine schöne violette Lösung, die nach einiger Zeit gelbroth wird.

Die Verbindung löst sich in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser, besonders beim Erwärmen mit gelbrother Farbe. Die Lösung fluorescirt, und beim Stehen an der Luft scheiden sich aus ihr kleine tiefrothe Nadeln aus, die sich in ihrem Schmelzpunkt 202° und allen sonstigen Eigenschaften als völlig identisch mit dem Amidomethylanthrachinon erwiesen. Auch die durch Sublimation erhaltenen rothen Nadeln schmelzen bei 202° und sind denen des sublimirten Amidomethylanthrachinons vollkommen ähnlich.

Das Verhalten der Base gegen Alkalien ist ganz besonders bemerkenswerth. Es deutet nämlich darauf hin, dass hier

nicht eine einfache Amidoverbindung, sondern eine solche, in der sich noch eine Hydroxylgruppe befindet, vorliegt.

Die Verbrennung zeigte denn auch, dass sie noch Sauerstoff enthielt:

I. 0,1350 gr ergaben 0,3995 gr CO_2 und 0,0815 gr H_2O, entsprechend 80,70% C und 6,70% H.

II. 0,1990 gr lieferten 0,5920 gr CO_2 und 0,1160 gr H_2O, bezüglich 81,10% C und 5,52% H.

III. 0,1620 gr gaben 0,4808 gr CO_2 und 0,0916 gr H_2O oder 80,93% C und 6,28% H

IV. 0,2372 gr gaben 13,75 ccm feuchten Stickstoff bei 745 mm Barometerstand und 13,5° C, oder 15,86 mg = 6,69% Stickstoff bei 0° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}NO$			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
C_{15}	180	80,71	80,70	81,10	80,93	—
H_{13}	13	5,83	6,70	5,52	6,28	—
N	14	6,27	—	—	—	6,69
O	16	7,19	—	—	—	—
	223	100,00				

(Eine sauerstofffreie Base würde erfordern C = 86,95% H = 6,28%.)

Der Körper hatte sich aus dem Amidomethylanthrachinon durch Austritt von einem Atom Sauerstoff und Eintritt von 2 Atomen Wasserstoff gebildet, war also nach der Gleichung entstanden:

$$C_{15}H_{11}NO_2 + H_2 - O = C_{15}H_{13}NO.$$

Zur weiteren Bestätigung dieser Formel wurde noch das salzsaure Salz analysirt. Die oben erwähnten hellgelben, fast weissen glänzenden Nadeln enthalten noch Krystallwasser, welches sie bei ungefähr 80° abgeben und dabei ihren Glanz verlieren.

0,5160 gr der krystallwasserhaltigen Substanz hatten nach dem Trocknen bei der erwähnten Temperatur das constante Gewicht 0,4807 gr angenommen, also 0,0353 gr Wasser

abgegeben. 0,0353 gr entsprechen 6.84% oder einem Molekül Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{13}NO.HCl + aq.$		Gefunden
$C_{15}H_{13}NO.HCl$	93,52	93,16
1 Mol. H_2O	6,48	6,84

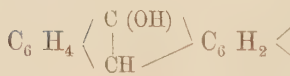
Das trockne Salz wurde nun mit Wasser übergossen, wobei es sich in seine Componenten spaltet. Die in Wasser so gut wie unlösliche Base wird abfiltrirt, gewaschen und im Filtrat die Salzsäure durch Zusatz von Silbernitrat bestimmt.

0,4787 gr der wasserfreien Verbindung gaben nach der Zersetzung 0,4135 gr freie Base, oder 86.38%, und 0.2590 gr $AgCl = 0{,}0658$ gr $HCl = 14{,}16\%$ HCl.

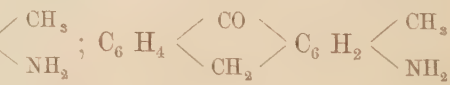
Ber. für $C_{15}H_{13}NO.HCl$		Gefunden
$C_{15}H_{13}NO$	85,94	86,38
HCl	14,06	14,16
	100,00	

Da nun die Sauerstoffabspaltung und die Wasserstoffzufuhr nur in der Gruppe $\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}$ eingetreten sein konnte, so sind drei ihrer Struktur nach verschiedene Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{15}H_{13}NO$ möglich, nämlich:

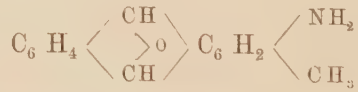
I.



II.



III.



wobei noch unentschieden gelassen werden muss, ob sich die Amidogruppe und die Methylgruppe in einem Kerne befinden, oder ob sie auf beide vertheilt sind. Der vorliegenden kommt ohne Zweifel die mit I. bezeichnete zu, denn nur so erklärt sich ihre Löslichkeit in Alkalien, und ich

bezeichne sie deshalb mit dem Namen: „Amidomethylanthranol," da sie zu der Klasse der zuerst von Liebermann und Topf[1]) beschriebenen Anthranole gehört.

Acetylamidomethylanthranol.

Während ein Körper nach Formel I. constituirt ein Diacetylderivat liefern würde, kann ein solcher nach Formel II. oder III. nur eine Monoacetylverbindung geben. Ich habe den Versuch zur weiteren Begründung obiger Formel angestellt.

Kocht man Amidomethylanthranol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einige Zeit, und giesst nach dem Erkalten zu dem vollkommen erstarrten Reaktionsprodukte Wasser, so haben sich nach mehrstündigem Stehen zwei Schichten gebildet, eine untere braungelb gefärbte von fast öliger Beschaffenheit und eine obere wässrige, die eine sehr schöne blaue Fluorescenz besitzt. Beim Umschütteln mischen sich beide vollkommen mit einander, und die Acetylverbindung scheidet sich nun in fast weissen Flocken ab, die aber an der Luft bald dunkler werden. Sie sind sehr leicht löslich in Alkohol mit blauer Fluorescenz, und es krystallisiren daraus, besonders auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung, fast weisse, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 170° liegt. Die Krystallisation muss sehr schnell vor sich gehen, sonst tritt bald Zersetzung ein. Der leichten Veränderlichkeit des Körpers wegen ist auch bei den Analysen der Kohlenstoffgehalt stets zu niedrig gefunden worden.

I. 0,2274 gr gaben bei der Verbrennung 0,6058 gr CO_2 und 0,1187 gr H_2O, entsprechend 72,64% C und 5,79% H.

II. 0,2163 gr gaben 0,5810 gr CO_2 und 0,1115 gr H_2O entsprechend 73,25% C und 5,73% H.

III. 0,3000 gr lieferten 0,7990 gr CO_2 und 0,1580 gr H_2O, oder 72,63% C und 5,83% H.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. IX, 1201.

Ber. f. $C_{15}H_{11}NO(C_2H_3O)_2$			Gefunden		
			I.	II.	III.
C_{19}	228	74,26	72,64	73,25	72,63
H_{17}	17	5,53	5,79	5,73	5,83
N	14	4,56	—	—	—
O_3	48	15,65	—	—	—
	307	100,00			

Das Amidomethylanthranol ist nicht die einzige Verbindung, welche sich bei der Reduktion des Amidomethylanthrachinons bildet, wenn man die oben angegebenen Bedingungen einhält. Es tritt, obwohl nur in geringer Menge, ein in Salzsäure unlöslicher Körper auf, welcher neben dem rothen Phosphor zurückbleibt, nachdem das Rohprodukt der Reduktion mit Salzsäure ausgekocht worden ist. Er löst sich sehr leicht in Alkohol, aus welchem er in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen krystallisirt, und wird auf diese Weise vom Phosphor getrennt; er destillirt mit Wasserdämpfen und schmilzt unter 100° (etwa bei 98°); er erinnert auch durch seinen Geruch sehr lebhaft an das Anthracenbihydrür, welches auch einen auffallend niedrigen Schmelzpunkt (108°) hat und sich ebenfalls bei der Reduktion des Amidoanthrachinons bildet. Wahrscheinlich liegt hier ein Methylanthracenbihydrür $C_{15}H_{14}$ vor. Die nur sehr kleine Menge, welche mir zu Gebote stand, erlaubte keine weiteren Versuche.

Ob zur Bildung eines Amidomethylanthracens die Anwendung von Jodwasserstoffsäure bei höherer Temperatur, oder ob dies bei erneuter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf schon gebildetes Anthranol geschieht, darüber können erst weitere Versuche Aufschluss geben.

Es sei mir noch gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, den H. H. Prof. Dr. C. Liebermann und Dr. H. Römer für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen und die Freundlichkeit, mit der sie meine wissenschaftliche Ausbildung nach jeder Richtung zu fördern bemüht waren, meinen verbindlichsten Dank zu sagen. Herrn Dr. Römer, der mir grade bei vorliegender Arbeit Anregung und Unterstützung in freigiebigster Weise zu Theil werden liess, bleibe ich noch zu ganz besonders lebhaftem Danke verpflichtet.